

Optische Verstärkermaterialien

Technisches Gebiet

- Die Erfindung bezieht sich auf ein optisches Verstärkermaterial, das auf einem
- 5 Träger eine dünne, durchsichtige Verstärkungsschicht, welche nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, sowie darüber angeordnet eine Lumineszenzschicht, vorzugsweise aus Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium bestehend.

10

Stand der Technik

- Aerogele können zur Herstellung optischer Verstärkerschichten mit tiefem Brechungsindex verwendet werden, welche die Lichtabstrahlung von lichtemittierenden, lumineszierenden Systemen beträchtlich erhöhen können, wie es beispielsweise von A. Köhler, J. S. Wilson und R. H. Friend in "Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials", Advanced Materials 14, 706 (2002), beschrieben wird. SiO₂-Aerogele sind geeignete Aerogele für solche Verstärkerschichten.

- Die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften dieser SiO₂-Aerogele werden unter anderem von T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano und M. Yokoyama in "Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Layer", Advanced Materials 13, 1149 (2001) beschrieben. Das Herstellungsverfahren für diese SiO₂-Aerogele ist aber kompliziert und langwierig. Weiter muss, um die Langzeitstabilität dieser SiO₂-Aerogele zu gewährleisten, deren Oberfläche zusätzlich hydrophobisiert werden, wie es beispielsweise in den
- 25 Patentanmeldungen EP 0'585'456, EP 0'595'456 und EP 1'153'739 der Firma Matsushita Electric Works Ltd. beschrieben wird.

- Die Herstellung von SiO₂-Schichten auf Glas, die thermisch zersetzbare Polymere mit einem Brechungsindex zwischen 1.10 und 1.40 enthalten, mit Hilfe des Schleudergusses wird beispielsweise im Patent US 6'204'202 beschrieben.
- 30 Solche polymerhaltige Beschichtungen müssen aber während einer Zeit zwischen 10 und 60 Minuten auf eine Temperatur von mindestens 400°C erhitzt werden, damit das Polymer zersetzt wird und reine SiO₂-Schichten mit den gewünschten Verstärkungseigenschaften entstehen. Ohne diese Entfernung der Polymere durch die Hochtemperaturbehandlung verstärken die Schichten die Lichtabstrahlung nicht.
- 35

OLED's (Organic light-emitting devices) auf Glas mit einer SiO₂-Unterschicht werden von M.-H.Lu, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Tothman, R. C. Kwong, M. Hack und J. J. Brown in "High-Efficiency Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices", Applied Physics Letters 81, 3921 (2002) beschrieben. Durch das Vorhandensein

dieser SiO₂-Unterschicht werden 21% mehr Photonen in einem Kegelwinkel von 120° in die Betrachtungsebene emittiert als ohne diese Unterschicht. Die Herstellung auch der hier beschriebenen SiO₂-Schichten ist kompliziert und erfolgt nach einem ähnlichen Verfahren, wie es von der Firma Matsushita Electric Works Ltd. beschrieben worden ist.

Der Vorteil der Anwendung solcher Schichten für lichtemittierende, lumineszierende Systeme (beispielsweise OLED's) als optische Verstärkermaterialien besteht vor allem darin, dass durch die Erhöhung der emittierten Lichtintensität tiefere Spannungen und Ströme verwendet werden können, was die Lebensdauer solcher emittierender organischer Systeme beträchtlich erhöht, da bekanntlich deren Lebensdauer umgekehrt proportional zum Quadrat der angelegten Spannung ist.

Verbindungen, welche mit hoher Quantenausbeute eine blaue Elektrolumineszenz aufweisen, sind selten, wie der Zusammenstellung von Y. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S.-T. Lee, L.-S. Hung und J. Shi in "An Efficient Pure Blue Light-Emitting Device with Low Driving Voltages", *Advanced Materials* 14, 1317 (2002), entnommen werden kann. Die Herstellung solcher Verbindungen ist aber im allgemeinen kompliziert und nur bei Temperaturen von etwa 400°C möglich.

Die Herstellung einer neuen Verbindung mit blauer Lumineszenz und Elektrolumineszenz aus Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium bei einer Temperatur von 390° C wurde erstmals von M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht und W. Brütting in "Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxy quinoline) aluminium (Alq₃)", *Advanced Functional Materials* 13, 108 (2003) beschrieben. Dabei wurden nach mehrstündiger Behandlung des Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminiums bei dieser Temperatur Kristalle einer neuen Kristallstruktur mit blauer Lumineszenz und Elektrolumineszenz erhalten.

Alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung der SiO₂-Verstärkerschichten sind kompliziert und verlangen hohe Temperaturen. Deshalb ist keine kostengünstige Herstellung möglich. Wegen der benötigten hohen Temperaturen können auch keine billigen Trägermaterialien verwendet werden, obwohl die obigen Produkte ihren Zweck in vielen Fällen auch auf vergleichsweise billigen Kunststoff- oder Papierträgern erfüllen würden.

Ein weiterer Nachteil der erforderlichen hohen Temperaturen bei der Herstellung ist die Unmöglichkeit, hitzeempfindliche, insbesondere organische Verbindungen wie Sensibilisatorfarbstoffe, Netzmittel und dergleichen, zuzusetzen. Weiter ist es sehr schwierig, dünne, flexible, nichtbrüchige Aerogel-Filme mit guter Haftung auf dem Substrat mit hoher chemischer Stabilität mit dem Sol-Gel-Verfahren herzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

Wir haben nun Verstärkerschichten für optische Verstärkermaterialien gefunden, bei deren Herstellung keine Hochtemperaturbehandlung nötig ist und die gross-technisch auf kostengünstigen Trägern hergestellt werden können.

- 5 Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von optischen Verstärkermaterialien, welche auf einem kostengünstigen Träger mindestens eine bindemittelfreie oder bindemittelfreie, dünne, durchsichtige Verstärkerschicht aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden mit guter mechanischer Stabilität und darüber angeordnet eine Lumineszenzschicht enthalten, die
10 auch in Anwesenheit des Bindemittels ohne Hochtemperaturbehandlung einen hohen optischen Verstärkungsfaktor aufweisen.

- Diese bindemittelfreien oder bindemittelfreien, durchsichtigen Verstärkerschichten aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden besitzen bei Raumtemperatur zusätzlich eine katalytische Aktivität bei
15 der Umwandlung der grün lumineszierenden Kristallmodifikation des Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminiums (Alq_3) in die blau lumineszierende Kristallmodifikation.

Kostengünstige Träger für die Erfindung sind Glas, beschichtetes oder unbeschichtetes Papier oder Kunststofffolien.

- Ein solches Material weist auf dem Träger mindestens eine bindemittelfreie oder
20 bindemittelfreie Verstärkungsschicht auf, welche nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid enthält, und darüber angeordnet eine Lumineszenzschicht, bevorzugt bestehend aus der blau lumineszierenden oder der grün lumineszierenden Kristallmodifikation von Alq_3 .

- Das Material kann zwischen der Verstärkerschicht und der Lumineszenzschicht
25 gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche Schichten mit andern Funktionen (beispielsweise erhöhte Leitfähigkeit und niedrigere Oberflächenrauhigkeit durch Indium-Zinn-Oxid oder mechanischer Schutz).

- Zur Herstellung der dünnen, durchsichtigen Verstärkerschicht bestehend aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden
30 sowie gegebenenfalls einem Bindemittel werden wässrige, kolloidale Dispersionen solcher nanokristalliner, nanoporöser Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide, gegebenenfalls zusammen mit einem Bindemittel, bei Temperaturen zwischen 20° C und 55° C auf Glas, Papier- oder Kunststoffträger, die auch mit Indium-Zinn-Oxid oder Metallen beschichtet sein können, aufgebracht und mit ei-
35 nem Gasmisch, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise unter 60° C, getrocknet.

Bevorzugt werden nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxide und Aluminiumoxid/hydroxide oder mit Elementen der seltenen Erden dotierte Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide ($AlOOH$) und $\gamma-Al_2O_3$, oder deren Mischungen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von optischen Verstärkermaterialien, welche auf einem kostengünstigen Träger mindestens eine bindemittelfreie, dünne, durchsichtige Verstärkerschicht aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden mit guter mechanischer Stabilität und darüber angeordnet eine Lumineszenzschicht enthalten und die auch in Anwesenheit des Bindemittels ohne Hochtemperaturbehandlung einen hohen optischen Verstärkungsfaktor aufweisen.

Die bindemittelfarmen oder bindemittelfreien, durchsichtigen Schichten aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden besitzen bei Raumtemperatur zusätzlich eine katalytische Aktivität bei der Umwandlung der grün lumineszierenden Kristallmodifikation des Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminiums (Alq_3) in die blau lumineszierende Kristallmodifikation. Damit wird es möglich, aus dem gleichen Vorprodukt je nach Wunsch grün oder blau lumineszierende optische Verstärkermaterialien herzustellen.

An Stelle von Alq_3 können in der Lumineszenzschicht auch andere lichtemittierende, lumineszierende (d. h. fluoreszierende, phosphoreszierende oder elektrolumineszierende) Verbindungen, wie beispielsweise lumineszierende Polymere, verwendet werden. Die Lumineszenzschichten müssen sehr dünn sein, um Lichtleitung innerhalb der lumineszierenden Schicht möglichst zu vermeiden. Die Anregung der Schicht zur Lumineszenz kann mit Hilfe von Licht oder eines elektrischen Feldes (Elektrolumineszenz) erfolgen.

Ein solches Material weist auf einem Träger mindestens eine bindemittelfreie oder bindemittelfarme Verstärkerschicht auf, welche nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid enthält, sowie, darüber angeordnet, eine Lumineszenzschicht auf. Das Material kann gegebenenfalls zwischen der Verstärkerschicht und der Lumineszenzschicht eine oder mehrere zusätzliche Schichten mit andern Funktionen (beispielsweise erhöhte Leitfähigkeit und niedrigere Oberflächenrauigkeit durch eine Schicht bestehend aus Indium-Zinn-Oxid oder mechanischer Schutz durch eine dünne Schutzschicht) aufweisen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthält die dünne, durchsichtige Verstärkungsschicht aus Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden kein Bindemittel.

Zur Herstellung der dünnen, durchsichtigen Verstärkungsschicht bestehend aus nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxiden sowie gegebenenfalls einem Bindemittel werden wässrige, kolloidale Dispersionen solcher nanokristalliner, nanoporöser Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide, gegebenenfalls zusammen mit dem Bindemittel, bei Temperaturen zwischen 20° C und 55° C auf Glas, Papier- oder Kunststoffträger, die auch mit Indium-Zinn-Oxid oder Metallen beschichtet sein können, aufgebracht und mit

einem Gasgemisch, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise unter 60° C, getrocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung werden wässrige, kolloidale Dispersionen solcher nanokristalliner, nanoporöser Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide, die kein Bindemittel enthalten, auf Glas, Papier- oder Kunststoffträger aufgebracht und mit einem Gasgemisch, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise unter 60° C getrocknet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung werden die wässrigen, kolloidalen Dispersionen solcher nanokristalliner, nanoporöser Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide bei Temperaturen zwischen 20° C und 55° C, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren filmbildenden Bindemitteln, sowie allenfalls weiteren Beschichtungsflüssigkeiten, auf Glas, Papier- oder Kunststoffträger aufgebracht und mit einem Gasgemisch, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise unter 60° C getrocknet. Die Trocknung kann auch durch Infrarotstrahlung oder durch Elektronenstrahlen erfolgen, oder es kann eine kombinierte Trocknung mit einem Gasgemisch unter gleichzeitiger Anwendung von Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen zum Einsatz kommen.

Ein geeignetes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid ist γ -Aluminiumoxid, ein geeignetes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid der Formel AlOOH ist Pseudoböhmit.

Die Herstellung der nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid/hydroxide im Sol-Gel-Verfahren erfolgt mit Vorteil in gänzlicher Abwesenheit von Säure, wie es beispielsweise im Patent DE 3'823'895 beschrieben wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung werden die nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide mit Salzen der seltenen Erden umgesetzt, wie es beispielsweise in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Solche nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide enthalten eines oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0.4 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 . Ein bevorzugtes Element der seltenen Erden ist Lanthan.

Die Grösse dieser nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide liegt vorzugsweise zwischen 5 nm und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 60 nm. Die nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide haben bevorzugt eine enge Korngrössenverteilung ($\pm 40\%$).

Die nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide besitzen eine hohe Porosität mit Porenvolumen $> 0.2 \text{ ml/g}$.

Die Verstärkerschichten enthalten die nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide in Mengen von 0.2 g/m² bis 20 g/m², vorzugsweise von 1 g/m² bis 10 g/m². Diese Mengen entsprechen Trockenschichtdicken zwischen 0.1 µm und 20 µm, beziehungsweise 1 µm und 10 µm.

- 5 Die Menge des filmbildenden Bindemittels, sofern es überhaupt verwendet wird, soll möglichst gering sein, aber noch ausreichend, um stabile, gut auf dem Träger haftende Beschichtungen ohne Brüchigkeit zu erzielen. Mengen bis 20 Gewichtsprozent des filmbildenden Bindemittels können verwendet werden, insbesondere 0.5 % bis 20 % filmbildendes Bindemittel bezogen auf die Gesamtmenge der nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide in der Verstärkerschicht.

- 10 Besonders bevorzugt sind werden Mengen bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere zwischen 0.5 % und 5 %, bezogen auf die Gesamtmenge der nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxide und/oder Aluminiumoxid/hydroxide in der Verstärkerschicht.

Geeignete Bindemittel sind, sofern sie verwendet werden, im allgemeinen wasserlösliche, nichtleitende Polymere.

Besonders bevorzugt sind filmbildende, nichtleitende Polymere.

- 20 Die wasserlöslichen, nichtleitenden Polymere umfassen beispielsweise natürliche Polymere oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginat, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatintypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine sowie sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen.

25 Ein bevorzugtes natürliches, nichtleitendes, filmbildendes Bindemittel ist Gelatine, insbesondere Schweinehautgelatine mit hohem isoelektrischem Punkt.

- Synthetische, nichtleitende Bindemittel können ebenfalls verwendet werden, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane und Polyacrylamide. Wasserlösliche
- 30 Nylonpolymere; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Polyacrylnitrile; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; Polyalkylenoxide; Polyethylenglykole; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit
- 35 Maleinsäure oder fluoridierte Polymere wie Polyvinylidenfluorid können ebenfalls
- 40

verwendet werden. Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden.

Bevorzugte synthetische, nichtleitende, filmbildende Bindemittel sind Polyvinylalkohol, Polyvinylidenfluorid, Polyethylenoxide, Polyethylenglykole, Block-Copolymere sowie Polyacrylnitrile oder ihre Mischungen.

Als leitende, filmbildende Polymere können Polythiophene, Polyaniline, Polyacetylene, Poly(3,4-ethylen)dioxythiophen und Polyphenylenvinylene verwendet werden, wobei Poly(3,4-ethylen)dioxythiophen bevorzugt wird. Auch Blockcopolymere aus leitenden und nichtleitenden Polymeren können verwendet werden.

Obwohl wasserunlösliche, leitende oder nichtleitende, filmbildende Bindemittel nicht explizit beansprucht werden, so sollen wasserunlösliche, leitende oder nichtleitende, filmbildende Polymere oder Blockcopolymere trotzdem als Systembestandteil angesehen werden.

Die oben erwähnten Bindemittel mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie beispielsweise der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen und Brüchigkeit.

Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen Polymere ausgesucht.

Organische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd); N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolharnstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacryloyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfon)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindungen oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser erwähnten Vernetzer.

Anorganische Vernetzer und Härter umfassen beispielsweise Chromalaun, Aluminiumalaun, Borsäure, Zirkoniumverbindungen oder Titanocene.

Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, welche die Schichten unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme vernetzen.

Materialien, welche auf einem Träger über der Verstärkerschicht bestehend aus nanokristallinen, nanopörsen Aluminiumoxiden und/oder Aluminiumoxid/hydroxid enthaltenden Schicht eine Schutzschicht zur Verbesserung der mechanischen Stabilität oder eine elektrisch aktive Schicht aufweisen, werden mit Vorteil zusätzlich mit einem Vernetzer gehärtet, welcher an das Bindemittel der Schutzschicht angepasst ist, um eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit zu erzielen. Bei

Verwendung von Polyvinylalkohol als Bindemittel werden mit Vorteil Borsäure oder Borate als Vernetzer verwendet.

Die Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices
5 oder Styrolacryllatices.

Als Träger für diese Materialien ist Glas geeignet, aber auch eine grosse Vielfalt an biegsamen Trägern, wie sie unter anderem in der photographischen Industrie eingesetzt werden. Zur Herstellung der hier beschriebenen Materialien können alle
10 Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden, so beispielsweise transparente Träger aus Celluloseestern wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat oder Celluloseacetat/butyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylenphthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat wie beispielsweise Mylar® der Firma DuPont oder Polyethylenphthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität.
15

Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können beispielsweise Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake
20 Polyester wie beispielsweise Melinex® der Firma DuPont eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester. Alle diese Träger können auch mit einer leitenden Metallschicht versehen sein. Mit hoch leitfähigen Schichten ausgerüstete Kunststoffträger oder Glas sind ebenfalls als Träger für erfindungsgemässe Materialien geeignet. Bevorzugt werden in
25 diesem Fall mit Metallen oder mit Indium-Zinn-Oxid beschichtete Kunststoffträger oder mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glas.

Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Schichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind in der photographischen Industrie
30 wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure. Die Haftung der Schichten auf dem Träger kann auch durch eine Corona-Behandlung des Trägers vor dem Beguss verbessert werden.

35 Die erfindungsgemässen Verstärkerschichten werden im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, auf den Träger aufgebracht oder vergossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begusshilfsmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfin-

dung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

Zur Verhinderung der Brüchigkeit der Verstärkerschicht können Weichmacher wie beispielsweise Glyzerin zugesetzt werden.

5

Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen beispielsweise bei biegsamen Trägern den Tauchguss, den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kas-

10 Tauchguss oder der Schleuderguss verwendet werden.

Die Giesslösungen können auf Glas und auf biegsame Träger auch mit einem Sprüh- oder einem Druckverfahren wie Tiefdruck oder Offsetdruck aufgebracht werden.

Solche Verstärkerschichten können zusammen mit den oben erwähnten anderen

15 Schichten in mehreren Durchgängen aufgebracht werden. Bevorzugt wird aber das Aufbringen in einem Durchgang.

Die Giessgeschwindigkeit hängt vom verwendeten Verfahren ab und kann innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Bevorzugt als Giessverfahren für biegsame Träger wird der Vorhangguss bei Geschwindigkeiten zwischen 30 m/min und

20 500 m/min.

Ein solcher mit einer Verstärkerschicht bestehend aus nanokristallinem, nanoporösem Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid und gegebenenfalls einem Bindemittel versehener Träger ist ein geeignetes Substrat, auf das in einem

25 weiteren Verfahrensschritt eine Lumineszenzschicht aufgebracht werden kann, vorzugsweise mit einem thermischen Aufdampfverfahren im Hochvakuum.

Die Lumineszenzschicht besteht vorzugsweise aus Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium (Alq₃), in einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung aus der grün lumineszierenden Kristallmodifikation von Alq₃.

30 Durch Belichtung in Anwesenheit von Luft bei Raumtemperatur mit Tageslicht mit einer Lichtmenge von etwa 1000 cd/m² kann diese grün lumineszierende Kristallmodifikation von Alq₃ auf eine äusserst einfache Art in die blau lumineszierende Kristallmodifikation von Alq₃ umgewandelt werden. Diese Umwandlung ist nur dann möglich, wenn die Lumineszenzschicht in direktem Kontakt mit der Verstär-

35 kerschicht, die nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid enthält, ist.

Auf diese Art ist es möglich, sowohl grün lumineszierende optische Verstärkermaterialien wie auch blau lumineszierende optische Verstärkermaterialien aus dem gleichen Vorprodukt herzustellen. Es ist auch möglich, durch bildmässige Belich-

tung ein optisches Verstärkermaterial herzustellen, das sowohl grün wie auch blau luminesziert.

- Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben,
5 ohne dass sie dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt würde.

Beispiele

10 Beispiel 1

Verstärkerschicht

- 20 g Aluminiumoxid/hydroxid der Formel AlOOH , das nach der Vorschrift von Beispiel 1 der Patentanmeldung DE 3'823'895 in Abwesenheit von Säure hergestellt worden war, wurden bei einer Temperatur von 40° C unter guter mechanischer
15 Rührung in 76.5 g einer wässrigen Lösung (1.3%) von Milchsäure dispergiert. Danach wurden 0.16 g einer wässrigen Lösung (50 %) von Glycerin und 3.33 g einer wässrigen Lösung (3%) des Netzmittels Triton® X-100, erhältlich bei Union Carbide Corporation, Danbury, USA, zugegeben. Nach Einstellen des Endgewichtes auf 100 g mit deionisiertem Wasser wurde die Dispersion bei einer Temperatur
20 von 40° C während 3 Minuten mit Ultraschall behandelt. 12 g/m² dieser Giesslösung wurden auf eine hydrophile Glasplatte aufgebracht. Anschliessend wurde die beschichtete Glasplatte während 60 Minuten bei einer Temperatur von 30° C getrocknet.

Lumineszenzschicht

- 25 Auf diese Verstärkerschicht wurde bei Raumtemperatur mit einem thermischen Aufdampfverfahren eine 100 nm dicke Schicht von Alq_3 , erhältlich bei H. W. Sands Corporation Jupiter, USA, im Hochvakuum bei einem Druck von weniger als 10⁻⁶ mbar aufgebracht. Die Temperatur im Aufdampfschiffchen wurde durch Widerstandsheizung stufenweise so weit erhöht, bis die Aufdampftrate etwa 0.1 nm
30 pro Sekunde betrug. Nach Abkühlung der ganzen Bedampfungsapparatur auf Raumtemperatur und Erhöhung des Innendruckes auf Normaldruck werden die Proben in lichtdichte, mit Umgebungsluft gefüllte Handschuhboxen gebracht und dort bis zur Prüfung aufbewahrt.

35 Vergleichsbeispiel C - 1

Im Vergleichsbeispiel C - 1 wurde die Lumineszenzschicht aus Alq_3 von Beispiel 1 direkt auf die Glasplatte aufgedampft.

Beispiel 2**Verstärkerschicht**

Die Giesslösung der Verstärkerschicht aus Beispiel 1 wurde auf einen durchsichtigen Polyethylenterephthalatträger aufgebracht. Anschliessend wurde der beschichtete Polyethylenterephthalatträger während 60 Minuten bei einer Temperatur von 30° C getrocknet.

Lumineszenzschicht

Die Lumineszenzschicht wurde wie in Beispiel 1 aufgedampft, aber mit einer Schichtdicke von 300 nm.

Vergleichsbeispiel C - 2

Im Vergleichsbeispiel C - 2 wurde die Lumineszenzschicht von Beispiel 2 direkt auf den durchsichtigen Polyethylenterephthalatträger aufgedampft.

15 Beispiel 3**Verstärkerschicht**

36.7 g einer wässrigen Dispersion (30 %) von Aluminiumoxid der Formel $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aerodisp W630, erhältlich bei Degussa AG, Frankfurt am Main, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 40° C unter guter mechanischer Rührung mit 51.51 g deionisiertem Wasser vermischt. Danach wurden 7.33 g einer wässrigen Lösung (6 %) von Polyvinylalkohol (Molekulargewicht 124'000 - 186'000, Hydrolysegrad 99.9 %, erhältlich bei Aldrich, Buchs, Switzerland), 0.16 g einer wässrigen Lösung (50 %) von Glycerin und 3.33 g einer wässrigen Lösung (3 %) des Netzmittels TRITON X100 zugegeben. Nach Einstellen des Endgewichtes auf 100 g mit deionisiertem Wasser wurde die Dispersion bei einer Temperatur von 40° C während 3 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die erhaltene Giesslösung mit 22 g Aerodisp W630 pro 100 g Giesslösung zeigte eine hohe Stabilität. Nach Zugabe von 10 g einer wässrigen Lösung (10 %) von Borsäure wurden 12 g/m² dieser Giesslösung auf eine hydrophile Glasplatte aufgebracht. Anschliessend wurde die beschichtete Glasplatte während 60 Minuten bei einer Temperatur von 30° C getrocknet.

Lumineszenzschicht

Diese Schicht ist die gleiche wie in Beispiel 1.

35 Beispiel 4**Verstärkerschicht**

Die Giesslösung der Verstärkerschicht von Beispiel 3 wurde auf einen durchsichtigen Polyethylenterephthalatträger aufgebracht. Anschliessend wurde der be-

schichtete Polyethylenterephthalatträger während 60 Minuten bei einer Temperatur von 30° C getrocknet.

Lumineszenzschicht

Diese Schicht ist die gleiche wie in Beispiel 2.

5

Prüfung

- Der optische Verstärkungsfaktor A wurde durch die Messung der Photolumineszenzintensität in einem Fluoreszenzspektrographen FluoroMax3 der Firma Jobin Yvon Ltd., Stanford, Grossbritannien, beim Emissionsmaximum von 510 nm des Alq₃ bestimmt. Dabei wurden die optischen Verstärkermaterialien der Beispiele und der Vergleichsbeispiele auf einen Objektträger gelegt und unter einem Winkel von 20° mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. Das Fluoreszenzlicht wurde in einem Winkel von 90° zur Einfallsrichtung des Anregungslichtes gemessen. Der gewählte Einstrahlungswinkel von 20° eliminiert alles Streulicht und auch das Anregungslicht vor Eintritt in den Eingangsspalt des Spektrographen. Als Referenz diente jeweils das Vergleichsmaterial ohne die Verstärkerschicht.
- 10
- 15
- 20 Weitere Muster wurden nach der Herstellung bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Luft mit Tageslicht mit einer Lichtmenge von etwa 1000 cd/m² bestrahlt.

Ergebnisse

- 25 Die unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Verstärkungsfaktoren der unbestrahlten Muster sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

30

35

Beispiel Nr.	Dicke der aluminiumhaltigen Schicht (nm)	Brechungsindex der aluminiumhaltigen Schicht	Verstärkungsfaktor A
1	2500	1.2	1.6
C - 1	—	—	1.0
2	2400	1.3	2.2
C - 2	—	—	1.0
3	3500	1.2	2.1
4	3300	1.3	1.8

Tabelle 1

5 Der Vergleich der Verstärkungsfaktoren in Tabelle 1 zeigt sofort, dass die Anwesenheit der Verstärkerschicht, die nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid enthält, in den optischen Verstärkermaterialien gemäss unserer Erfindung die Menge des Fluoreszenzlichts wesentlich erhöht. Die erhaltenen Verstärkungsfaktoren sind vergleichbar mit denen von optischen Verstärkermaterialien mit Verstärkerschichten des Standes der Technik aus SiO₂.

10

Die bei Raumtemperatur mit Tageslicht in Anwesenheit von Luft bestrahlten Muster der optischen Verstärkermaterialien gemäss unserer Erfindung zeigten eine blaue Fluoreszenz von vergleichbarer Intensität wie die grüne Fluoreszenz unbestrahlter Muster.

15

ANSPRÜCHE

- 5 1. Optische Verstärkermaterialien bestehend aus einem Träger, einer darauf aufgebrachtten Verstärkerschicht und einer darüber angeordneten Lumineszenzschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkerschicht nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid enthält.
- 10 2. Optische Verstärkermaterialien gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkerschicht das nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid in einer Menge zwischen 0.1 g/m² und 20 g/m² enthält.
- 15 3. Optische Verstärkermaterialien gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkerschicht das nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid in einer Menge zwischen 1 g/m² und 10 g/m² enthält.
- 20 4. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid in der Verstärkerschicht eines oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente in einer Menge zwischen 0.2 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al₂O₃ enthält.
- 25 5. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkerschicht ein Bindemittel in einer Menge bis 10 Gewichtsprozent bezogen auf die Menge des nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxids und/oder Aluminiumoxid/hydroxids enthält.
- 30 6. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkerschicht ein Bindemittel in einer Menge bis 5 Gewichtsprozent bezogen auf die Menge des nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxids und/oder Aluminiumoxid/hydroxids enthält.
- 35 7. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel in der Verstärkerschicht filmbildend ist.

8. Optische Verstärkermaterialien gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel in der Verstärkerschicht Polyvinylalkohol ist.
- 5 9. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lumineszenzschicht aus Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium besteht.
- 10 10. Optische Verstärkermaterialien gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lumineszenzschicht aus Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium in der grün lumineszierenden Kristallmodifikation besteht.
- 15 11. Optische Verstärkermaterialien gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das grün lumineszierende Tris-(8-hydroxychinolino)-Aluminium in der Lumineszenzschicht durch Bestrahlung mit Tageslicht in Anwesenheit von Luft in die blau lumineszierende Kristallform umgewandelt wird.
- 20 12. Optische Verstärkermaterialien gemäss den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Träger beschichtetes oder unbeschichtetes Papier, Kunststoffträger oder Glas verwendet werden.
- 25 13. Mit einer Verstärkerschicht bestehend aus nanokristallinem, nanoporösem Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid, das gegebenenfalls eines oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente in einer Menge zwischen 0.2 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 enthält, und gegebenenfalls einem Bindemittel versehener Träger als Substrat, auf das eine Lumineszenzschicht aufgebracht werden kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05B33/14 H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C. XU ET AL.: "Photoluminescent blue-shift of organic molecules in nanometer pores" NANOTECHNOLOGY, vol. 13, 2002, pages 47-50, XP002260708 the whole document	1-3,9-12
Y		
X	EP 1 281 732 A (MERCK PATENT GMBH) 5 February 2003 (2003-02-05) claims 1,5	4-8,13 13
Y	US 6 156 419 A (ZBINDEN FELIX ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) column 3, line 30 - column 5, line 50 example 1 claims	4-8,13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2004

Date of mailing of the international search report

29/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006711

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2001/050532 A1 (EIDA MITSURU ET AL) 13 December 2001 (2001-12-13) the whole document</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/006711

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See the Supplemental Sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims: 1-12

Optical carrier materials consisting of a carrier, an intensifier layer made of nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide and/or aluminium oxide/hydroxide, and a luminescence layer.

2. Claim: 13

Intensifier layer made of nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide and/or aluminium oxide/hydroxide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1281732	A	05-02-2003	DE 10137831 A1 EP 1281732 A1 JP 2003155423 A US 2003039836 A1	13-02-2003 05-02-2003 30-05-2003 27-02-2003
US 6156419	A	05-12-2000	DE 59803483 D1 EP 0875394 A1 JP 10329404 A	02-05-2002 04-11-1998 15-12-1998
US 2001050532	A1	13-12-2001	CN 1358404 T EP 1176850 A1 WO 0158221 A1	10-07-2002 30-01-2002 09-08-2001

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006711

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H05B33/14 H05B33/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	C. XU ET AL.: "Photoluminescent blue-shift of organic molecules in nanometer pores" NANOTECHNOLOGY, Bd. 13, 2002, Seiten 47-50, XP002260708	1-3, 9-12
Y	das ganze Dokument	4-8, 13
X	EP 1 281 732 A (MERCK PATENT GMBH) 5. Februar 2003 (2003-02-05) Ansprüche 1,5	13
Y	US 6 156 419 A (ZBINDEN FELIX ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 3, Zeile 30 - Spalte 5, Zeile 50 Beispiel 1 Ansprüche	4-8, 13
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslik, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006711

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2001/050532 A1 (EIDA MITSURU ET AL) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006711

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-12

Optische Trägermaterialien, bestehend aus einem Träger, einer Verstärkerschicht aus nanokristallinem, nanoporösem Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid und einer Lumineszenzschicht.

2. Anspruch: 13

Verstärkerschicht aus nanokristallinem, nanoporösem Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid/hydroxid.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006711

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1281732	A	05-02-2003	DE	10137831 A1	13-02-2003
			EP	1281732 A1	05-02-2003
			JP	2003155423 A	30-05-2003
			US	2003039836 A1	27-02-2003
US 6156419	A	05-12-2000	DE	59803483 D1	02-05-2002
			EP	0875394 A1	04-11-1998
			JP	10329404 A	15-12-1998
US 2001050532	A1	13-12-2001	CN	1358404 T	10-07-2002
			EP	1176850 A1	30-01-2002
			WO	0158221 A1	09-08-2001